

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 21 OCT 2004
WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 8月20日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-296196
[ST. 10/C]: [JP 2003-296196]

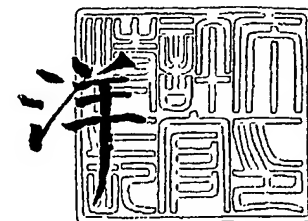
出 願 人
Applicant(s): JSR株式会社
デーエスエム アイピー アセット ビー ヴィ

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3078465

【書類名】 特許願
【整理番号】 P03661508
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 古川 剛
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 高橋 敦也
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 重本 建生
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 J S R 株式会社内
 【氏名】 小宮 全
【特許出願人】
 【識別番号】 000004178
 【氏名又は名称】 J S R 株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 592222639
 【氏名又は名称】 コニクラッケ デーエスエム エヌ ヴィ
【代理人】
 【識別番号】 110000084
 【氏名又は名称】 特許業務法人アルガ特許事務所
 【代表者】 中嶋 俊夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100068700
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 有賀 三幸
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077562
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高野 登志雄
【選任した代理人】
 【識別番号】 100096736
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中嶋 俊夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100089048
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 浅野 康隆
【選任した代理人】
 【識別番号】 100101317
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 的場 ひろみ
【選任した代理人】
 【識別番号】 100117156
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 村田 正樹

【選任した代理人】
【識別番号】 100111028
【弁理士】
【氏名又は名称】 山本 博人
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 164232
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

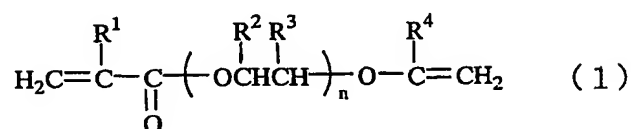
【請求項 1】

下記成分 (A) 及び (B) :

(A) ウレタン (メタ) アクリレート 65～90重量%、

(B) 下記式 (1) で表されるモノマー 1～35重量%、

【化 1】



[式 (1) 中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数 1～4 のアルキル基を示し、 R^4 は水素原子又はメチル基を示し、 n は 1～6 の数を示す。]

を含有する放射線硬化性液状樹脂組成物。

【請求項 2】

前記 (A) ウレタン (メタ) アクリレートの 10～50重量%が、ジイソシアネートとヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーのみからなるオリゴマーである請求項 1 記載の放射線硬化性液状樹脂組成物。

【請求項 3】

25℃における粘度が 1.0～5.0 Pa・s である請求項 1 又は 2 に記載の放射線硬化性液状樹脂組成物。

【請求項 4】

光ファイバ被覆用である請求項 1～3 のいずれか一つに記載の放射線硬化性液状樹脂組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】放射線硬化性液状樹脂組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、光ファイバ被覆及びケーブル材料として有用な放射線硬化性液状樹脂組成物に関し、特に、硬化物のヤング率が50～1200MPa程度でありながら低粘度で使いやすく、速い硬化速度を有し、希釈性が良く、硬化物の黄変性が低く、更に硬化物の表面特性に優れ、光ファイバ被覆材料として有用な放射線硬化性液状樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

光ファイバ工業においては、光ファイバ、リボン及びケーブルの製造過程で、放射線硬化性液状樹脂組成物が広く使用されている。例えば、光ガラスファイバは、ガラスファイバ本来の特性を維持するように、母材から線引された直後に少なくとも1層、多くは2層の放射線硬化性被膜で被覆して光ファイバ心線（「心線」ともいう。）とするのが普通である。各層の被覆を施した直後に、当該被覆は、通常紫外線照射により急速に硬化される。当該技術分野では、光ファイバのより高い生産速度を実現するため、より速く硬化する被覆組成物が求められている。放射線硬化性マトリックス材及びバンドリング材は更に、各心線を束ねて光ファイバリボン、光ファイバケーブル及び関連構造体とする際に、被覆ファイバの個々の心線を支持し、保護することができる。また、放射線硬化性インクは光ファイバの心線毎にカラーコードを付けて識別するのに使用できる。これらの光ファイバ被覆材料はすべて放射線硬化性であることが好ましい。ガラスファイバに直接接する第1の被覆層を一次被覆層といい、ガラスファイバの微小な曲がり防止する柔軟な被覆層である。一次被覆の外側に接する第2の被覆層を二次被覆層といい、ガラスファイバに、いっそう耐久性のある外装を与えるより強靱な被覆層である。

【0003】

これらの光ファイバ被覆技術については多くの報告がある（特許文献1～特許文献6）。代表的な一次被覆材（特許文献1、特許文献7）、二次被覆材（特許文献8）及びその他の被覆材（特許文献9、特許文献10）が報告されている。

【0004】

光ファイバ被覆材料である放射線硬化性液状樹脂組成物の硬化速度は、使用される（メタ）アクリレートモノマーの種類により大きく影響される。被覆層の表面及び内部の硬化速度に適当なバランスを与えるため、数種の（メタ）アクリレートモノマーを併用することが通常行われる。被覆層の硬化速度を上げるため、従来より各種の（メタ）アクリレートモノマーが使用されている他、N-ビニルカプロラクタムのようなN-ビニルモノマーも使用されている。

【0005】

しかし、N-ビニルモノマーを使用すると、ファイバ被覆層に黄変を生じることがあるため、速硬化性と低黄変性の両立が可能な（メタ）アクリレートモノマーが求められていた。特に、マトリックス材、バンドリング材においては、100～1000MPa程度の硬化物のヤング率を有しながら、低粘度で使いやすい被覆材が求められていた。

【特許文献1】米国特許第5336563号明細書

【特許文献2】米国特許第5595820号明細書

【特許文献3】米国特許第5199098号明細書

【特許文献4】米国特許第4923915号明細書

【特許文献5】米国特許第4720529号明細書

【特許文献6】米国特許第4474830号明細書

【特許文献7】米国特許第4992524号明細書

【特許文献8】特開平10-81705号公報

【特許文献9】特開平11-49534号公報

【特許文献10】米国特許第5146531号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、硬化物のヤング率が50～1200MPa程度でありながら低粘度で使いやすく、高い硬化速度で、希釈性が良く、硬化物の黄変性が低く、更に硬化物の表面特性に優れ、光ファイバにおける、内側一次被覆、外側一次被覆、マトリックス材、バンドリング材、インク等として有用な放射線硬化性液状樹脂組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、このような状況に鑑みて鋭意研究した結果、ウレタン（メタ）アクリレートを高含量で含む放射線硬化性液状樹脂組成物に、分子内にエチレン性不飽和結合とビニルエーテル基を有する少なくとも1種のモノマーを添加することにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

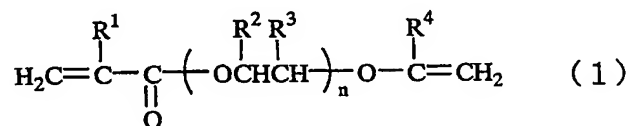
即ち、本発明は、下記成分（A）及び（B）：

（A）ウレタン（メタ）アクリレート65～90重量%、

（B）下記式（1）で表されるモノマーを1～35重量%

【0009】

【化2】



【0010】

〔式（1）中、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、 R^4 は水素原子又はメチル基を示し、 n は1～6の数を示す。〕

を含有する放射線硬化性液状樹脂組成物を提供するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物は、その硬化物のヤング率が50～1200MPa程度でありながら低粘度で使いやすく、高い硬化速度で、希釈性が良く、硬化物の黄変性が低く、更に表面特性が優れている硬化物を得ることができる。従って、光ファイバにおける、内側一次被覆、外側一次被覆、マトリックス材、バンドリング材、インク等として、その中でも特にマトリックス材、バンドリング材として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

本発明の（A）成分であるウレタン（メタ）アクリレートは、特に限定されないが、例えば、（a）ポリオール化合物、（b）ポリイソシアネート化合物、及び（c）ヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーを反応させて得られるが、（b）ポリイソシアネート化合物と（c）ヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーのみを反応させて得ることもできる。（A）ウレタン（メタ）アクリレートは、例えば、（a）ポリオール化合物の少なくとも一端が（b）ポリイソシアネートと（c）ヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーの反応から得られる反応生成物で末端キャップ（end-cap）された構造を有する。ここで、末端キャップとは、官能基が（a）ポリオール化合物の末端に付加することである。この末端キャップ構造は、ウレタン結合を介して（a）ポリオール化合物に結合する。このウレタン反応は、触媒の存在下で起こる。ウレタン反応用触媒としては、例えばジブチル錫ジラウレート、ジアザビスクロオクタン結晶等が挙げられる。

【0013】

(A) ウレタン (メタ) アクリレートは、そのオリゴマー主鎖に結合したエチレン性不飽和基を少なくとも2個含有することが好ましい。例えばエチレン性不飽和基は、オリゴマーの主鎖の各末端に反応性末端基として存在してもよい。オリゴマーの主鎖は、例えばポリエーテル、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、炭化水素、又はそれらの共重合体をベースとすることができる。オリゴマーの主鎖は、ポリエーテルポリオール、ポリオレフィンポリオール、ポリカーボネートポリオール又はそれらの混合物等のポリオールプレポリマーであることが好ましい。このポリオールプレポリマーの分子量は、好ましくは700~10,000、更に好ましくは1,000~5,000、最も好ましくは1,000~3,000である。

【0014】

(A) ウレタン (メタ) アクリレートのオリゴマー主鎖は、例えばウレタン結合を介して互いに連結した1個以上のオリゴマーブロックであってもよい。例えば、1種又は2種以上のポリオールプレポリマーを当該分野で公知の方法により結合させることができる。ポリオールプレポリマーがポリエーテルポリオールならば、ガラス転移点が低く、且つ機械特性が良好な被覆が得られる。オリゴマーの主鎖がポリオレフィンポリオールであると、耐水性が更に向上した被覆が得られる。ポリカーボネート系オリゴマーは、例えば (a) ポリカーボネートポリオールと (b) ポリイソシアネートと (c) ヒドロキシ官能基のエチレン性不飽和モノマーとの反応により調製することができる。

【0015】

この (A) ウレタン (メタ) アクリレートを製造する具体的方法としては、例えば (a) ポリオール、(b) ポリイソシアネート化合物及び (c) ヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーを一括して仕込んで反応させる方法；(a) ポリオール及び (b) ポリイソシアネート化合物を反応させ、次いで (c) ヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーを反応させる方法；(b) ポリイソシアネート化合物及び (c) ヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーを反応させ、次いで (a) ポリオールを反応させる方法；(b) ポリイソシアネート化合物及び (c) ヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーを反応させ、次いで (a) ポリオールを反応させ、最後にまた (c) ヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーを反応させる方法などが挙げられる。

【0016】

(a) ポリオールのヒドロキシ基と (b) のイソシアネート基間の反応では、ヒドロキシ官能性とイソシアネート官能性との間で化学量論的均衡をとると共に、反応温度を25℃以上に維持することが好ましい。ヒドロキシ官能性は実質的に消費されるべきである。イソシアネートとヒドロキシ官能性エチレン性不飽和モノマーとのモル比は、3:1~1:2:1、好ましくは2:1~1:5:1である。ヒドロキシ官能性エチレン性不飽和モノマーは、ウレタン結合を介してイソシアネートに結合する。(メタ) アクリレート官能基を有するモノマーとしては、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート等のヒドロキシ官能性アクリレートが挙げられる。ビニルエーテル官能基を有するモノマーとしては、例えば4-ヒドロキシブチルビニルエーテル及びトリエチレングリコールモノビニルエーテルが挙げられる。マレエート官能基を有するモノマーとしては、例えばマレイン酸及びヒドロキシ官能性マレエートが挙げられる。

【0017】

(A) ウレタン (メタ) アクリレートの合成に用いられる (a) ポリオールとしては、ポリエーテルジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、ポリカプロラクトンジオール等を使用することができる。これらの中では、ポリエーテルジオールが好ましいが、その他のジオールをポリエーテルジオールと併用することもできる。これらの構造単位の重合様式は特に制限されず、ランダム重合、ブロック重合、グラフト重合のいずれであってもよい。

【0018】

ポリエーテルジオールとしては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリヘプタメチレン

グリコール、ポリデカメチレングリコールのような一種のイオン重合性環状化合物を開環重合させて得られるポリエーテルオレフィンジオール、又は二種以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合させて得られるポリエーテルジオールが挙げられる。イオン重合性環状化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブテン-1-オキシド、イソブテンオキシド、オキセタン、3, 3-ジメチルオキセタン、3, 3-ビスクロロメチルオキセタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、トリオキサン、テトラオキサン、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、エピクロルヒドリン、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリルグリシジルカーボネート、ブタジエンモノオキシド、イソプレンモノオキシド、ビニルオキセタン、ビニルテトラヒドロフラン、ビニルシクロヘキセンオキシド、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、安息香酸グリシジルエステル等の環状エーテル類が挙げられる。

【0019】

また、上記イオン重合性環状化合物と、エチレンイミン等の環状イミン類、 γ -プロピオラクトン、グリコール酸ラクチド等の環状ラクトン酸、あるいはジメチルシクロポリシロキサン類とを開環共重合させたポリエーテルジオールを使用することもできる。上記二種類以上のイオン重合性環状化合物の具体的な組み合わせとしては、テトラヒドロフランとプロピレンオキシド、テトラヒドロフランと2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランと3-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフランとエチレンオキシド、プロピレンオキシドとエチレンオキシド、ブテン-1-オキシドとエチレンオキシド、テトラヒドロフラン、ブテン-1-オキシド、エチレンオキシドの3元重合体等を挙げることができる。これらのイオン重合性環状化合物の開環共重合体はランダムに結合していてもよいし、ブロック状の結合をしていてもよい。

【0020】

本発明樹脂組成物の硬化物に耐ジェリー性及び耐水性を付与する点から、これらのポリエーテルジオールのうち、ポリプロピレングリコールがより好ましく、ゲルパーミテーションクロマトグラフ法（GPC法）によるポリスチレン換算の数平均分子量で1, 000～3, 000のポリプロピレングリコールが特に好ましい。

【0021】

ポリエーテルオレフィンジオールを使用する場合、このポリオレフィンには、複数個のヒドロキシル末端基を有する直鎖状又は分岐鎖状炭化水素であることが好ましい。この炭化水素は、大部分がメチレン基（ $-\text{CH}_2-$ ）からなり、主鎖中に存在する不飽和結合及び側基として懸垂した不飽和基を含んでも良い非芳香族化合物であることが好ましい。不飽和の程度が少なくなるに従って、硬化した光ファイバ被覆の長期安定性は増大するので、完全に飽和した、例えば水素化炭化水素が好ましい。炭化水素ジオールの例としては、例えば末端にヒドロキシル基を有し、完全に又は部分的に水素化された1, 2-ポリブタジエン；1, 4-1, 2-ポリブタジエン共重合体；1, 2-ポリブタジエン-エチレン又は-プロピレン共重合体；ポリイソブチレンポリオール；これらの混合物等が挙げられる。炭化水素ジオールとしては、ほぼ完全に水素化された1, 2-ポリブタジエン又は1, 2-ポリブタジエン/エチレン共重合体が好ましい。

【0022】

ポリエーテルオレフィンジオール又は二種以上のイオン重合性環状化合物を開環共重合させて得られるポリエーテルジオールを使用する場合は、平均2個以上のヒドロキシル基を有することが好ましい。このオリゴマー主鎖ポリオールは、平均で2個を超えるヒドロキシル基を持っていてもよい。このようなオリゴマージオールの例としては、ポリエーテルジオール、ポリオレフィンジオール、ポリエステルジオール、ポリカーボネートジオール、及びそれらの混合物が挙げられる。ポリエーテルジオール、ポリオレフィンジオール、又はそれらの組み合わせが好ましい。ポリエーテルジオールを使用する場合は、実質的に非結晶性のポリエーテルであることが好ましい。このポリエーテルは下記モノマー単位の群から選択される1個以上の繰り返し単位を含むことが好ましい。

【0023】

$\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$
 $\text{—O—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—}$
 $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$
 $\text{—O—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$
 $\text{—O—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—}$
 $\text{—O—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$
 $\text{—O—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$
 $\text{—O—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$

【0024】

使用可能なポリエーテルポリオール例は、3-メチルテトラヒドロフラン20重量%とテトラヒドロフラン80重量%との反応生成物である。このポリエーテル共重合体は、分岐及び非分岐の両状態のオキシアルキレン繰り返し単位を有し、PTGL1000（保土谷化学工業（株））として市販されている。このシリーズで使用可能なポリエーテルの別の例は、PTGL2000（保土谷化学工業（株））である。

【0025】

これらのポリエーテルジオールは、例えばPTMG650、PTMG1000、PTMG2000（以上、三菱化学（株）製）、エクセノール1020、2020、3020、プレミノールPML-4002、PML-5005（以上旭硝子（株）製）、ユニセーフDC1100、DC1800、DCB1000（以上、日本油脂（株）製）、PPTG1000、PPTG2000、PPTG4000、PTG400、PTG650、PTG1000、PTG2000、PTG-L1000、PTG-L2000（以上、保土谷化学工業（株）製）、Z-3001-4、Z-3001-5、PBG2000（以上、第一工業製薬（株）製）、Accclaim2200、2220、3201、3205、4200、4220、8200、12000（以上ライオンデール社製）等の市販品として入手することができる。

【0026】

ポリカーボネートジオールの例は、ジエチレンカーボネートをジオールでアルコールシスすることによって製造されるものである。このジオールは、例えば1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,12-ドデカンジオール等の、炭素原子数2～12のアルキレンジオールであってよい。これらジオールの混合物も利用できる。ポリカーボネートジオールは、カーボネート基の他に主鎖中にエーテル結合を含むことができる。従って、例えばアルキレンオキサイド系モノマーと前述のアルキレンジオールとのポリカーボネート共重合体を使用できる。アルキレンオキサイド系モノマーとしては、例えばエチレンオキサイド、テトラヒドロフラン等が挙げられる。これらの共重合体は、ポリカーボネートホモポリマーに比べて、モジュラスが低く、しかも液状被覆組成物の結晶化も阻止する硬化被膜を生成する。ポリカーボネートジオールとポリカーボネート共重合体との混合物も利用できる。

【0027】

ポリカーボネートジオールとしては、例えばDuracarb122（PPG Industries社）及びPermanol KM10-1733（Permutthane社、米国マサチューセッツ州）が挙げられる。Duracarb122はジエチルカーボネートのヘキサンジオールによるアルコールシスによって製造される。ポリエステルジオールの例としては、飽和ポリカルボン酸又はそれらの無水物とジオールとの反応生成物が挙げられる。飽和ポリカルボン酸及び無水物としては、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラクロロフタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、こはく酸、グルタル酸、マロン酸、ピメリン酸、スベリン酸、2,2-ジメチルこはく酸、3,3-ジメチルグルタル酸、2,2-ジメチルグルタル酸等、それらの無水物及びそれらの混合物が挙げられる。ジオールとしては、例えば1,4-ブタンジオール、1,8-オクタンジオール、ジエチ

レングリコール、1, 6-ヘキサンジオール、ジメチロールシクロヘキサン等が挙げられる。ポリカプロラクトン類はこの分類に含まれ、ユニオン・カーバイド社から *Tone Polylo1* シリーズ、例えば *Tone 0200*、*0221*、*0301*、*0310*、*2201* 及び *2221* という商品名で市販されている。*Tone 0301* 及び *0310* は 3 官能性である。

【0028】

(A) ウレタン (メタ) アクリレートの合成に用いられる (b) ポリイソシアネートとしては、芳香族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート等が挙げられる。具体的化合物としては、光ファイバ用樹脂組成物として使用できるものであれば特に制限はないが、好ましい例としては芳香族ジイソシアネート及び脂環式ジイソシアネート、より好ましくは 2, 4-トリレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートが挙げられる。これらのジイソシアネート化合物は単独で用いても、2 種以上併用しても良い。

【0029】

いかなる (b) ポリイソシアネートも単独で又は混合物の状態でポリイソシアネートとして使用できる。

【0030】

(A) ウレタン (メタ) アクリレートの合成に用いられる (b) ポリイソシアネートとしては、ジイソシアネートが好ましい。ポリイソシアネート (b) の例としては、イソホロンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチレンジシクロヘキサンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、*m*-フェニレンジイソシアネート、4-クロロ-1, 3-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、1, 4-テトラメチレンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、1, 10-デカメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネートの他、ポリアルキレンオキサイド若しくはポリエステルグリコールの両末端にトルエンジイソシアネート等のジイソシアネートが結合した化合物等が挙げられる。これらのジイソシアネートとしては、イソホロンジイソシアネートやトルエンジイソシアネートのようなジイソシアネート等が好ましい。

【0031】

(A) ウレタン (メタ) アクリレートの合成に用いられる (c) ヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーとしては、水酸基含有 (メタ) アクリレート、水酸基含有ビニルエーテル、水酸基含有マレエート又は水酸基含有フマレート等を挙げることができるが、ポリイソシアネートのイソシアネート基との反応性の点から、水酸基が第一級炭素原子に結合した水酸基含有 (メタ) アクリレート (第一水酸基含有 (メタ) アクリレートという) 及び水酸基が第二級炭素原子に結合した水酸基含有 (メタ) アクリレート (第二水酸基含有 (メタ) アクリレートという) が好ましい。

【0032】

第一水酸基含有 (メタ) アクリレートとして、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールモノ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールエタンジ (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0033】

第二水酸基含有 (メタ) アクリレートとして、例えば、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル (メタ) アクリレート、4-ヒドロキシシクロヘキシル (メタ) アクリレート等が挙げられ、更に、アルキルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテ

ル、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有化合物と、（メタ）アクリル酸との付加反応により得られる化合物が挙げられる。これらヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーは1種単独で、あるいは2種以上組み合わせ使用できる。

【0034】

（A）ウレタン（メタ）アクリレートの合成に用いる（a）ポリオール、（b）ポリイソシアネート化合物及び（c）ヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーの使用割合は、ポリオールに含まれる水酸基1当量に対してポリイソシアネート化合物に含まれるイソシアネート基が1.1～2当量、ヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーの水酸基が0.1～1当量となるようにするのが好ましい。

【0035】

また（A）ウレタン（メタ）アクリレートの合成においてポリオールとともにジアミンを併用することも可能であり、このようなジアミンとしてはエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、パラフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン等のジアミンやヘテロ原子を含むジアミン、ポリエーテルジアミン等が挙げられる。

【0036】

ヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーの一部をイソシアネート基に付加しうる官能基を持った化合物に置き換えて用いることもできる。この化合物としては、例えば、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。これらの化合物を使用することにより、ガラス等の基材への密着性を更に高めることができる。

【0037】

（A）ウレタン（メタ）アクリレートの合成においては、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、ジブチル錫ジラウレート、トリエチルアミン、1,4-ジアザビスシクロ〔2.2.2〕オクタン、2,6,7-トリメチル-1,4-ジアザビスシクロ〔2.2.2〕オクタン等のウレタン化触媒を、反応物の総量に対して0.01～1重量%用いるのが好ましい。また、反応温度は、通常5～90℃、特に10～80℃が好ましい。

【0038】

（A）ウレタン（メタ）アクリレート中に占めるジイソシアネートとヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーのみからなるオリゴマーの割合は、10～50重量%であることが好ましく、30～50重量%であることが特に好ましい。この割合が10～50重量%の範囲内であると、硬化物のヤング率を適度に高く維持できるとともに高速硬化の点で好ましい。

ジイソシアネートとヒドロキシ官能性のエチレン性不飽和モノマーのみからなる重合体の具体例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと2,4-トリレンジイソシアネートをモル比2：1で反応させて得られるウレタン（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0039】

（A）ウレタン（メタ）アクリレートは、硬化物のヤング率、破断伸び等の良好な力学特性及び放射線硬化性液状樹脂組成物の適度な粘度を得る観点から、本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物中に、65～90重量%、特に70～90重量%含有することが好ましい。90重量%を超えると硬化物のヤング率が1200MPaを超えてしまうため光ファイバ被覆用樹脂としては好ましくなく、また放射線硬化性液状樹脂組成物の粘度が10.0Pa・sを超えてしまうため作業性も低下し、また硬化物の耐水性も悪化する。65重量%未満では、光ファイバセカンダリ層、テープ層として好適な硬化物のヤング率が得られにくい。光ファイバセカンダリ層、テープ層としての硬化物のヤング率は50～1200MPaが好ましい。放射線硬化性液状樹脂組成物の粘度は1.0～5.0Pa・sが好ましい。

【0040】

本発明に用いられる成分 (B) は、前記式 (1) で表されるモノマーである。式 (1) 中、 R^2 及び R^3 で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基等が挙げられる。 n としては 1~4、特に 1~3 が好ましい。その具体例は、(メタ) アクリル酸 2-(2'-ビニロキシエトキシ) エチル、(メタ) アクリル酸 2-ビニロキシエチル等である。成分 (B) の市販品としては、VEEA、VEEM、VEA (以上、日本触媒株式会社製。) 等を挙げるができる。

【0041】

成分 (B) は、1 種を単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物中の成分 (B) の含有量は、組成物全量に対して一般的に 1~35 重量%、好ましくは 5~35 重量%、更に好ましくは 10~30 重量%である。上記範囲であれば、液状樹脂組成物の粘度、黄変性、硬化速度等の観点から好ましい。

【0042】

本発明の組成物は、必要に応じて (C) 反応性希釈剤を含んでいてもよい。(C) 反応性希釈剤とは、(A) 成分と共重合可能なビニルモノマーであって (B) 成分以外の化合物である。この反応性希釈剤は、被覆組成物の粘度を調整するために使用できる。従って、反応性希釈剤は、化学線に露光した時、重合可能な少なくとも 1 種の官能基を有する低粘度のモノマーである。

【0043】

(C) 成分としては、例えば (C1) 重合性単官能性化合物、又は (C2) 重合性多官能性化合物が挙げられる。このような、(C1) 重合性単官能性化合物としては、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のビニル基含有ラクタム、イソボルニル (メタ) アクリレート、ボルニル (メタ) アクリレート、トリシクロデカニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、4-ブチルシクロヘキシル (メタ) アクリレート等の脂環式構造を有する (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート等の芳香環構造を有する (メタ) アクリレート、アクリロイルモルホリン、ビニルイミダゾール、ビニルピリジン、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、アミル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、 t -ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクチル (メタ) アクリレート、イソオクチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、イソステアリル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、メトキシエチレングリコール (メタ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ジアセトン (メタ) アクリルアミド、イソブトキシメチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、 t -オクチル (メタ) アクリルアミド、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテル、セチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル等を挙げるができる。

【0044】

これら (C1) 重合性単官能性化合物のうち、炭素数 10 以上の脂肪族炭化水素基を有する単官能性 (メタ) アクリレートが希釈性の観点から好ましい。ここで炭素数 10 以上の脂肪族基としては、直鎖、分岐鎖及び脂環式のいずれも含まれ、炭素数は 10~24 が好ましい。これらのうちイソボルニル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレートが更に好ましい。これら (C1) 重合性単官能性化合物の市販品としては IBXA (大阪有機化学工業 (株) 製)、アロニックス M-110、M-111、M-113、M114、M-117、TO-1210 (以上、東亜合成 (株) 製) を使用することができる。

【0045】

また、硬化性の観点からは、(C1) 重合性単官能性化合物としてはアクリレート官能性又はビニルエーテル官能性と炭素数 4~20 アルキル基又はポリエーテル部分とを有するモノマー又はモノマー類が好ましい。このような反応性希釈剤の例は、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソボルニルアクリレート、デシルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、エトキシエトキシエチルアクリレート、ラウリルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、N-ビニルホルムアミド、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ビニル-カプロラクタム、N-ビニルピロリドン等である。

更に、弾性率の観点から他の好ましい態様の反応性希釈剤は、芳香族基を含む化合物である。芳香族基を有する希釈剤の例としては、エチレングリコールフェニルエーテルアクリレート、ポリエチレングリコールフェニルエーテルアクリレート、ポリプロピレングリコールフェニルエーテルアクリレート、及び上記モノマーのアルキル置換フェニル誘導体、例えばポリエチレングリコールノニルフェニルエーテルアクリレートが挙げられる。

【0046】

一方、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム等のビニル基含有ラクタムは、硬化速度の増大に貢献できるものの、硬化物に黄変を生じる欠点を有するため、本発明の放射線硬化性組成物には含有しないか、用いる場合には、10重量%未満とすることが好ましい。

【0047】

また (C2) 重合性多官能性化合物としては、例えばトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、エチレングリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、1,4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A のエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加体ジオールのジ (メタ) アクリレート、水添ビスフェノール A のエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加体ジオールのジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A のジグリシジルエーテルに (メタ) アクリレートを付加させたエポキシ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル等が挙げられる。

【0048】

また、市販品としては、例えばライトアクリレート 9EG-A、及び、ライトアクリレート 4EG-A (共栄社化学 (株) 製)、ユビマー UV SA1002、SA2007 (以上、三菱化学 (株) 製) ; ビスコート 700 (大阪有機化学工業 (株) 製) ; KAYARA D R-604、DPCA-20、-30、-60、-120、HX-620、D-310、D-330 (以上、日本化薬 (株) 製) ; アロニックス M-210、M-215、M-315、M-325 (以上、東亜合成 (株) 製) 等が挙げられる。

【0049】

(C2) 重合性多官能性化合物としては、炭素数 2~18 の炭化水素ジオールジアクリ

レート、炭素数4～18の炭化水素ジビニルエーテル、炭素数3～18の炭化水素トリオールトリアクリレート、それらポリエーテルのアナログ（類似体）等、例えば1, 6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ヘキサンジオールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート及びトリプロピレングリコールジアクリレートが好ましい。更に好ましくは、アルコキシ化アルキルフェノール（メタ）アクリレートであり、最も好ましい反応性希釈剤はエトキシ化ノニルフェノール（メタ）アクリレートである。オリゴマー及び反応性希釈剤は各々、放射線硬化性基としてアクリレート基を含有することが好ましい。

【0050】

これらの（C1）重合性単官能化合物と（C2）重合性多官能化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、併用することもできる。

【0051】

これらの（C）成分は、本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物中に1～33重量%含有することが好ましく、2～30重量%含有することが更に好ましい。1重量%未満であると硬化性を損ねる可能性があり、33重量%を超えると低粘度による塗布形状の変化が起き、塗布が安定しない。

【0052】

本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物は、放射線によって硬化される。ここで放射線とは、赤外線、可視光線、紫外線、X線、 α 線、 β 線、 γ 線、電子線等であるが、特に紫外線や電子線が好ましい。

【0053】

紫外線を用いる場合の照射源は、例えばフュージョン・システム社（Fusion System Corp.）から市販されているUVランプのような通常の光源で良い。その他、低圧、中圧、及び高圧の水銀灯、超化学線蛍光管又はパルス灯が適当である。

【0054】

本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物を紫外線により硬化させる場合には、必要に応じて（D）重合開始剤を添加することができる。（D）成分としては、通常（D1）光重合開始剤を用いるが、必要に応じて（D2）熱重合開始剤を（D1）光重合開始剤と併用しても良い。

【0055】

（D1）光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、アセトフェノン誘導体、例えば α -ヒドロキシアルキルフェニルケトン、ベンゾインアルキルエーテル及びベンジルケタール；又はアシルホスフィンオキシド；その他のビスアシルホスフィンオキシド；又はチタノセンが挙げられる。

【0056】

（D1）光重合開始剤の具体例としては、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-（4-イソプロピルフェニル）-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルホリノープロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス-（2, 6-ジメトキシベンゾイル）-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等が挙げられる。その市販品としては、イルガキュア184、369、651、500、907、819、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CGI1870、CG2461、ダロキュア

1116、1173（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）；LUCIRIN TPO（BASF社製）；ユベクリルP36（UCB社製）等が挙げられる。

【0057】

(D2) 熱重合開始剤としては、過氧化物、アゾ化合物等が挙げられ、具体的には、例えばベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等が挙げられる。

【0058】

(D) 重合開始剤は、本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物中に0.1～10重量%、特に0.5～5重量%配合することが好ましい。

【0059】

本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物には、更に光増感剤、光安定剤等を添加することができる。光増感剤の例としては、第二及び／又は第三アミン、例えばエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、*p*-ジメチルアミノ安息香酸エチル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸メチル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸エチル、*p*-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、ベンジルジメチルアミン、ジメチルアミノエチルアクリレート、*N*-フェニルグリシン、*N*-メチル-*N*-フェニルグリシン等が挙げられる。脂肪族及び芳香族ハロゲン化合物、例えば2-クロロメチル-ナフタレン、1-クロロ-2-クロロメチル-ナフタレン、及びフリーラジカルを形成する化合物、例えば過氧化物及びアゾ化合物も硬化を促進するために使用することができる。光増感剤の市販品としては、ユベクリルP102、103、104、105（以上、UCB社製）等が挙げられる。

【0060】

また、光安定剤としては、少量のUV吸収剤、代表的にはベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系又はオキサニリド系UV吸収剤を添加することができる。立体障害のあるアミン系光安定剤（HALS）も添加することができる。光安定剤の具体例としては、チヌビン 292、144、622LD（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製）、サノールLS770（三共（株）製）、TM-061（住友化学工業（株）製）等が挙げられる。シランカップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、市販品として、SH6062、6030（以上、東レ・ダウコーニングシリコン社製）、KBE903、603、403（以上、信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0061】

他の添加剤の例としては、特に諸成分を混合して組成物を調製する間、早期重合を防止する熱防止剤（thermal inhibitor）があり、ヒドロキノン、ヒドロキノン誘導体、*p*-メトキシフェノール、β-ナフトール、及び立体障害のあるフェノール、例えば1,6-ジ（*tert*-ブチル）-*p*-クレゾールが挙げられる。

【0062】

光ファイバリボンの被覆に用いる場合、被覆層を剥離しやすくするために剥離剤を含有してもよい。剥離剤としては、シリコン、フルオロカーボンオイル又はレジン等が適当である。これらの剥離剤を使用する場合、適当な剥離剤を0.5～20重量%含有することが好ましい。

【0063】

また、本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物には上記成分以外に各種添加剤、例えば着色剤、シランカップリング剤、レベリング剤、界面活性剤、保存安定剤、可塑剤、滑剤、溶媒、フィラー、老化防止剤、濡れ性改良剤、塗面改良剤等を必要に応じて配合することができる。

【0064】

本発明の放射線硬化性液状樹脂組成物の粘度は、使用性の点から、25℃において1.0～5.0 Pa・s、特に3.0～5.0 Pa・sが好ましい。また、硬化速度は、0.

6～0.9、特に0.7～0.9であるのが好ましい。

【0065】

本発明の樹脂組成物を用いて得られた硬化物のヤング率は50～1200MPa、特に500～1200MPaが好ましい。

【実施例】

【0066】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、部は重量部を意味する。

【0067】

ウレタンアクリレートの合成例1

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トルエンジイソシアネート134.8g、分子量2000のポリプロピレンオキシド774.2g、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.24g、フェノチアジン0.08gを仕込んだ。次いでジブチル錫ジウラレート0.8gを添加し、液温を25～35℃に制御しながら1時間攪拌した。その後ヒドロキシエチルアクリレート89.9gを加え、液温50～60℃にて1時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時に反応を終了させ、ウレタンアクリレートを得た。このウレタンアクリレートを「UA-1」とする。

【0068】

ウレタンアクリレートの合成例2

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トルエンジイソシアネート413.8g、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.24g、フェノチアジン0.08g、ジブチル錫ジウラレート0.8gを仕込んだ。次いでヒドロキシプロピルアクリレート309.2gを加え、液温を25～35℃に制御しながら1時間攪拌した。その後ヒドロキシエチルアクリレート275.9gを加え、液温50～60℃にて1時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時に反応を終了させ、ウレタンアクリレートを得た。このウレタンアクリレートを「UA-2」とする。

【0069】

ウレタンアクリレートの合成例3

攪拌機を備えた反応容器に、2,4-トルエンジイソシアネート428.1g、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール0.24g、フェノチアジン0.08g、ジブチル錫ジウラレート0.8gを仕込んだ。その後ヒドロキシエチルアクリレート570.8gを加え、液温50～60℃にて1時間攪拌を継続させ、残留イソシアネートが0.1重量%以下になった時に反応を終了させ、ウレタンアクリレートを得た。このウレタンアクリレートを「UA-3」とする。

【0070】

実施例1～4及び比較例1～4

攪拌機を備えた反応容器に表1に示す配合比(重量部)で化合物を仕込み、均一な溶液になるまで液温度50℃で攪拌し、各組成物を得た。

【0071】

測定方法:

(1) 硬化速度: 200μm厚のアプリーターを用いて石英ガラス板上に組成物を塗布し、それに3.5KWメタルハライドランプを用いて空気雰囲気下において紫外線照射量0.1J/cm²と1.0J/cm²の2条件で紫外線を照射し、硬化フィルムを得た。次いで23℃、相対湿度50%で24時間放置した後に、1cm幅に切断して試験片とした。次いで、引っ張り試験機にて試験片のヤング率(MPa)を測定した。得られたヤング率を紫外線照射量で割った値を硬化速度とした。

【0072】

(2) 粘度: 組成物を25℃の恒温水槽で30分間放置した後、B型粘度計を用いて粘度を測定した。

【0073】

(3) 黄色度: $200\ \mu\text{m}$ 厚のアプリケーターを用いて清浄なガラス上に組成物を塗布し、 N_2 雰囲気下において $3.5\ \text{KW}$ メタルハライドランプを用いて紫外線を $0.1\ \text{J}/\text{cm}^2$ 照射して得た硬化フィルムを試験片とした。次いで 23°C 、相対湿度 50% で 24 時間放置し、 $\Delta Y. I.$ を色差計を用いて測定した。

【0074】

(4) 表面性: 貼り付き力は $70\ \mu\text{m}$ 厚で製膜したフィルムを $3.5\ \text{KW}$ メタルハライドランプを用いて $0.1\ \text{J}/\text{cm}^2$ で空気環境下において紫外線を照射し、硬化フィルムを得た。硬化させたフィルムを貼り合わせ、一定荷重下で 24 時間静置した後、インストロンデジタル試験機 (インストロンジャパン株式会社製) を用いて 180 度ピール法により測定した。動摩擦係数測定は $200\ \mu\text{m}$ 厚において製膜したフィルムを $3.5\ \text{KW}$ メタルハライドランプを用いて $0.1\ \text{J}/\text{cm}^2$ で空気雰囲気下において紫外線を照射し、硬化フィルムを得た。そのフィルムを2つに分けて円柱状にし、 $100\ \text{g}$ の荷重をかけて滑らせたときの抵抗の係数を表面特性測定機 (新東科学株式会社製) で測定して動摩擦係数を求めた。

【0075】

実施例で得た組成物について、各評価を行った。結果を表1に示す。

【0076】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
UA-1	55	55	55	70	55	55	70	40
UA-2	15	15	15		15	15		
UA-3	10	10	10		10	10		10
ラウリルアクリレート	10	10	10	10	10	20	10	20
N-ビニルカルプロラクタム					10		20	
アクリル酸2-ビニロキシエチル	10							20
イソボルニルアクリレート								
アクリル酸2-(2'-ビニロキシエトキシ)エチル		10		20				
メタアクリル酸2-(2'-ビニロキシエトキシ)エチル			10					10
Irgacure184	3	3	3	3	3	3	3	3
粘度 (Pa・s)	3.8	4.3	4.4	3.3	7.4	6.1	6.0	2.8
ヤング率 (MPa)	810	770	800	85	830	540	100	600
硬化速度	0.83	0.86	0.76	0.85	0.86	0.75	0.85	0.75
硬化物の黄色度 ($\Delta Y, I.$)	1.3	1.1	1.0	1.2	2.1	0.9	2.9	1.1
表面性								
貼り付き力 (N/m)	6.0	7.4	3.4	7.0	7.7	7.2	8.5	7.0
動摩擦係数	0.36	0.33	0.17	0.35	0.40	0.35	0.55	0.38

【0077】

アクリル酸2-ビニロキシエチル; 日本触媒 (株) VEA
 アクリル酸2-(2'-ビニロキシエトキシ)エチル; 日本触媒 (株) VEEA
 メタアクリル酸2-(2'-ビニロキシエトキシ)エチル; 日本触媒 (株) VEEM
 Irgacure184; チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン

【0078】

表 1 より、成分 (A) を 6 5 ～ 9 0 重量 %、成分 (B) を 1 ～ 3 5 重量 % 含有する樹脂組成物の粘度は低く使用性が良好であり、かつ当該組成物の硬化物はヤング率が 5 0 ～ 1 2 0 0 M P a であり、硬化速度が高く、黄変度が低く、かつ良好な表面特性を有することがわかる。

【書類名】要約書

【要約】

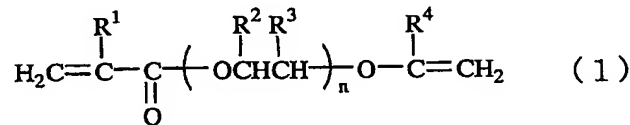
【課題】長期安定性に優れ、硬化物のヤング率が50～1200MPa程度でありながら、低粘度のため光ファイバに被覆する際の作業性が良好で、硬化速度が速く、その硬化物は表面特性が優れ、耐紫外線性、耐熱性、耐熱黄変性、耐油性に優れた樹脂組成物を提供すること。

【解決手段】下記成分（A）及び（B）：

（A）ウレタン（メタ）アクリレート 65～90重量%、

（B）下記式（1）で表されるモノマー 1～35重量%、

【化1】



〔式（1）中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²及びR³はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示し、R⁴は水素原子又はメチル基を示し、nは1～6の数を示す。〕

を含有する放射線硬化性液状樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-296196
受付番号	50301368999
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成15年 8月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 8月20日
-------	-------------

【書類名】 出願人名義変更届
【提出日】 平成15年10月28日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-296196
【承継人】
【識別番号】 303043450
【氏名又は名称】 デーエスエム アイピー アセット ビー ヴイ
【承継人代理人】
【識別番号】 110000084
【氏名又は名称】 特許業務法人アルガ特許事務所
【代表者】 高野 登志雄
【提出物件の目録】
【物件名】 持分譲渡証書及び訳文 1
【物件名】 同意書 1
【包括委任状番号】 0311894

【物件名】

持分譲渡証書

【添付書類】

2



二枚

DEED OF ASSIGNMENT

To Assignee:

Name : DSM IP Assets B. V. (Nationality: Netherlands)

Address: Het Overloon 1 6411 TE Heerlen,
The Netherlands

We hereby declare that we have assigned our share of the right to
obtain a patent in Japanese Patent Application No.2003-296196 to you.

Assignor:

Name : Koninklijke DSM N. V. (Nationality: Netherlands)

Address: Het Overloon 1 6411 TE Heerlen,
The Netherlands

Dated this 16th day of October 2003.

Representative:
(Signature)

Representative:
(Block Letter)

J. H. J. den Hartog

2

持 分 譲 渡 証 書 (訳文)

譲 受 人：

名 称：デーエスエム アイビー アセット ビー ヴィ(国籍：オランダ国) 殿
住 所：オランダ国 6411 テーエー ヘールレン ヘット
オーフェルローン 1

特願2003-296196の発明に関する特許を受ける権利中、私の持分を貴社
に譲渡したことに相違ありません。

譲 渡 人：

名 称：コニクラッケ デーエスエム エヌ ヴィ (国籍：オランダ国)
住 所：オランダ国 6411 テーエー ヘールレン ヘット
オーフェルローン 1

2003年10月16日

代 表 者

(署 名) _____

氏 名 ジェイ エイチ ジェイ デン ハルトイ

【物件名】

同意書

【添付書類】



同 意 書

平成 15 年 10 月 16 日

住 所 オランダ国 6411 テーエー ヘールレン
ヘット オーフェルローン 1
名 称 コニクラッケ デーエスエム エヌ ヴィ 殿

住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
名 称 JSR 株式会社
代表者 取締役社長 吉田 淑 則



下記の発明に関する特許を受ける権利の貴殿の持分を、デーエスエム
アイビー アセット ビー ヴィ(オランダ国 6411 テーエー
ヘールレン ヘット オーフェルローン 1) に譲渡することに同意
します。



記

1. 特願 2003-296196

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-296196
受付番号	20302040125
書類名	出願人名義変更届
担当官	小暮 千代子 6390
作成日	平成16年 1月13日

<認定情報・付加情報>

【提出された物件の記事】

【提出物件名】 同意書 1

【提出物件名】 持分譲渡証書 1

特願 2003-296196

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 2003年 5月 6日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2003年 9月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区築地五丁目6番10号
氏 名 J S R 株式会社

特願 2 0 0 3 - 2 9 6 1 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 2 2 2 2 6 3 9]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 7 月 3 1 日

[変更理由] 名称変更

住 所 オランダ国 6 4 1 1 テーエー ハールレン ヘット オー
フェルローン 1

氏 名 コニンクラッケ デーエスエム エヌ ヴィ

特願 2 0 0 3 - 2 9 6 1 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 3 4 5 0]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 7 月 3 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

オランダ国 6 4 1 1 テーエー ヘールレン ヘット オー
フェルローン 1

氏 名

デーエスエム アイピー アセット ビー ヴイ

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.